



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift  
①0 DE 196 46 965 A 1

②1 Aktenzeichen: 196 46 965.1  
②2 Anmeldetag: 14. 11. 96  
④3 Offenlegungstag: 4. 6. 98

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 F 220/34**  
C 09 D 133/14  
C 09 D 5/14  
// (C08F 220/34,  
220:18,212:00,222:02,  
222:06,218:04)

DE 196 46 965 A 1

⑦1 Anmelder:  
Röhm GmbH, 64293 Darmstadt, DE

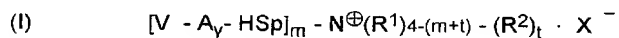
⑥2 Teil in: 196 54 897.7

⑦2 Erfinder:  
Klesse, Wolfgang, Dr., 55127 Mainz, DE; Pfirmann,  
Martina, Dr., 64347 Griesheim, DE; Hill, Frank, Dr.,  
40822 Mettmann, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:  
DE 40 22 651 A1  
DE 38 21 798 A1  
Z.: J of Coating Technology, Vol.52, No.671,  
Dec 1980, S.57-63;

⑤4 Biophobe Polymere

⑤7 Die Erfindung betrifft Polymere mit antimikrobiellen Eigenschaften bestehend aus  
a) 99-40 Gew.-% nicht funktionellen vinylisch polymerisierbaren Monomeren und  
b) 1-60 Gew.-% funktionellen vinylisch polymerisierbaren Monomeren der allgemeinen Formel (I)



mit

V = Vinyl, (Meth)acryl, Allyl oder Styryl ist,  
A = einer gegebenenfalls vorhandenen verknüpfenden Einheit, die Alkyl, Aryl, Arylalkyl oder Hydroxyalkyl, welche auch durch Heteroatome, beispielsweise durch Heteroatome in Urethan-, Carbonat-, Ester-, Amid- oder Ether-Gruppen, unterbrochen sein kann, wobei y = 0 oder 1 ist,  
HSp = ein hydrophiler Spacer der allgemeinen Formel

- (i) - (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - oder
- (ii) - (O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>))<sub>n</sub> - oder
- (iii) - (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub> - (O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>))<sub>s</sub>

mit n=r+s und mit n = 2 - 40,

sowie m = 1, 2 oder 3 und R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, Ethyl oder Benzyl, R<sup>2</sup> = ein Alkylrest mit 8-20 C-Atomen, wobei t = 1, 2 oder 3 ist.  
X = Cl, Br, I oder Alkylsulfat.

DE 196 46 965 A 1

Die Erfindung betrifft Polymere mit antimikrobiellen Eigenschaften. Die erfindungsgemäßen Polymere bestehen aus an sich bekannten vinylisch polymerisierbaren Monomeren, sowie aus Monomeren, bei denen mindestens ein langkettiger Alkylrest an eine quarternäre Ammoniumgruppe gebunden ist, die wiederum über einen hydrophilen Spacer und gegebenenfalls eine verknüpfende Einheit mit einer Vinylfunktion verbunden ist.

## Stand der Technik

EP 0 641 805 A1 beschreibt Polymere mit antimikrobiellen (biophoben) Eigenschaften. Die Polymere bestehen aus ethylenisch ungesättigten Monomeren, die teilweise über Seitengruppen kovalent gebundene antimikrobielle phenolische Agenzien aufweisen.

Die Bindung der phenolischen Agenzien erfolgt polymeranalog an Bausteine mit funktionellen Gruppen, die mit Amino- oder Hydroxylgruppen reagieren können. Beispiele für umsetzbare Reste sind Hydroxy-, Hydroxyalkyl-, Dialkylaminoalkyl- oder Haloalkylgruppen. Die phenolischen Reste der biozid funktionellen Monomere sind daher über relativ kurze, hydrophobe Spacer mit der Polymermatrix verbunden.

JP-Abstract 62 05,936 (Chemical Abstracts, 107, 41977v) beschreibt antifungale und antibakterielle Agenzien. Diese weisen einen (Meth)acrylrest auf an den über eine Ethylenglykol-, Propylenglykol oder Hydroxypropylengruppierung mit 1-4 Einheiten ein fluorierter Aromat gebunden ist. Die Monomeren werden in einer Polyvinylchloridpaste z. B. als antimikrobielle Papierbeschichtung eingesetzt. Die Verwendung in Polymeren ist nicht erwähnt.

Nazarova et al. (Chemical Abstracts 122: 230183d; Khim.-Farm. Zh. (1993), 27 (2), 30-3) beschreibt biophobe Polymere aus N-(2-Hydroxypropyl)methacrylamid, das gebundenes Chlorauphenicol enthält.

Dabei wird in-vivo eine höhere Aktivität festgestellt, wenn das Chlorauphenicol zusätzlich über einen Glycin-Leucin-Glycin Spacer an das Polymer gebunden ist und vom Polymer abgespalten wird. Die Autoren vermuten eine besonders gute Wirkung gegenüber intrazellulären Mikroorganismen. Offensichtlich ist die leichte Abspaltbarkeit des Chlorauphenicols vom Polymer durch enzymatische Hydrolyse der Peptidbindung entscheidend für die gute in-vivo Wirkung.

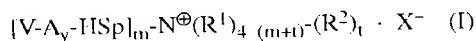
Den Einbau eines bakteriziden Monomeren ist für Dentalanwendungen in J.Dent. Rs. 73(8), 1437-1443 (1994) beschrieben. Eine antimikrobielle Wirkung wird beobachtet ohne Freisetzung der aktiven Spezies, wobei ungeklärt ist, ob die Wirksamkeit auf eine bakterizide oder biophobe (antiadhesion) Eigenschaft zurückzuführen ist. Die eingesetzte Pyridiniumverbindung ist über einen hydrophoben Spacer (langkettiger Alkylrest) ans Polymerrückgrat gebunden.

## Aufgabe und Lösung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Copolymere bereitzustellen die durch Copolymerisation mit antimikrobiell wirkenden Monomeren erhalten werden und die sich für die Herstellung von Überzügen bzw. Formkörpern eignen, deren Oberflächen biozide oder biophobe Eigenschaften haben, ohne daß es zu einer Freisetzung toxischer Verbindungen kommt. Eine nachträgliche, polymeranaloge Anbindung von mikrobiologisch aktiven Molekülen an Oberflächen soll so vermieden werden. Weiterhin sollte eine Wirkstoffklasse alternativ zu den phenolischen Verbindungen erschlossen werden, um u. a. durch Wirkstoffwechsel oder -kombination eine Selektion resistenter Stämme zu vermeiden und um Wirkungslücken zu schließen.

Es wurde gefunden, daß Polymere der folgenden Struktur über gute antimikrobielle Eigenschaften verfügen. Die Polymere sind aufgebaut aus

- a) 99-40 Gew.-% nicht funktionellen vinylisch polymerisierbaren Monomeren und  
b) 1-60 Gew.-% funktionellen vinylisch polymerisierbaren Monomeren der allgemeinen Formel (I)



mit

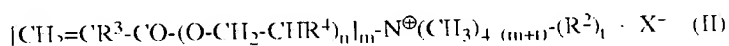
V = Vinyl, (Meth)acryl, Allyl oder Styryl ist.  
A = einer gegebenenfalls vorhandenen verknüpfenden Einheit, die Alkyl, Aryl, Arylalkyl oder Hydroxyalkyl, welche auch durch Heteroatome, beispielsweise durch Heteroatome in Urethan-, Carbonat-, Ester-, Amid- oder Ethergruppen, unterbrochen sein kann, wobei y = 0 oder 1 ist.

HSp = ein hydrophiler Spacer der allgemeinen Formel

- (i)  $-(O-CH_2-CH_2)_n-$  oder  
(ii)  $-(O-CH_2-CH(CH_3))_n-$  oder  
(iii)  $-(O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2)_n-$  mit n=1 bis 5 und

m = 1, 2 oder 3 und  
R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, Ethyl oder Benzyl  
R<sup>2</sup> = ein Alkylrest mit 8-20 C-Atomen, wobei  
t = 1, 2 oder 3 ist.  
X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> oder Alkylsulfat<sup>-</sup>.

Für die Monomeren a) ist es bevorzugt, daß diese überwiegend aus den (Meth)acrylsäureestern ausgewählt sind. Besonders bevorzugt werden Polymere bei denen die Monomeren b) (Meth)acrylsäureester der allgemeinen Formel (II)



sind, wobei

$m = 1, 2$  oder  $3$ ,  $n = 2-40$ .

$R^2 =$  ein Alkylrest mit  $8-20$  C-Atomen, wobei  $t = 1, 2$  oder  $3$  ist.

$R^3 = H$  oder  $CH_3$ ,

$R^4 = H$  oder  $CH_3$

$X^- = Cl^-, Br^-, I^-$  oder Alkylsulfat $^-$ .

Obwohl die Wirkungsweise nicht verstanden ist, nehmen die Erfinder an, daß die Monomeren b), bei denen eine Kombination der an einen hydrophilen Spacer gebundenen quarternären Ammoniumgruppe, die mindestens einen langkettigen Alkylrest aufweist, das antimikrobiell wirksame Prinzip der erfindungsgemäßen Polymere darstellt. Dies war in keiner Weise vorhersehbar. Die Verwendung von radikalisch polymerisierbaren Vinylgruppen-haltigen Monomeren, insbesondere (Meth)acrylsäureestern zum Aufbau der antimikrobiellen Polymere eröffnet vielfältige Möglichkeiten zur Steuerung der weiteren Polymereigenschaften, wie Glasstemperatur, Mindestfilmbildetemperatur, Molekulargewicht etc., so daß antimikrobielle Polymere für vielerlei Anwendungszwecke zugänglich sind.

#### Ausführung der Erfindung

Die erfindungsgemäßen Polymere mit antimikrobiellen Eigenschaften können in an sich bekannter Weise durch radikalische Polymerisation der Monomere in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren und gegebenenfalls Molekulargewichtsreglern erhalten werden.

Dazu werden a) nicht funktionelle vinylisch polymerisierbare Monomere und b) funktionelle vinylisch polymerisierbare Monomere gemäß der allgemeinen Formel (I) verwendet. Der Begriff funktionelle Monomere kennzeichnet die Monomere b) in dem Sinne, daß ihrem Vorhandensein die antimikrobielle Eigenschaft des Polymers zugeschrieben wird.

Unter antimikrobieller Eigenschaft ist dabei eine keimreduzierende oder keimabtötende Wirkung zu verstehen, die eintritt, wenn das Polymer und Keime in Gegenwart von Wasser miteinander in Kontakt kommen.

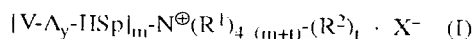
#### Monomere a)

Geeignete nicht funktionelle vinylisch polymerisierbare Monomere nach a) können z. B. Acrylat- oder Methacrylatverbindungen, Allylverbindungen, Styrole, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder andere Vinylverbindungen, wie Vinylester etc. sein.

Die Monomere a) sind bevorzugt überwiegend, z. B. zu wenigstens 90% bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren a), (Meth)acrylatverbindungen. Es können jedoch auch geringere Anteile, z. B. bis  $\approx 10\%$ , anderer Monomere a) enthalten sein. Bevorzugt sind Alkyl-(Meth)acrylate mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylrest, Hydroxy-(Meth)acrylate oder auch (Meth)acrylat-Verbindungen mit Säure oder Amidfunktionen. Beispiele sind Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid. Es können auch geringere Anteile vernetzender Verbindungen wie z. B. Glycoldimethacrylat oder Allylmethacrylat enthalten sein. Bevorzugte Monomere sind Alkyl(meth)acrylate. Besonders bevorzugte Monomere a) sind Methylmethacrylat und Butylacrylat.

#### Monomere b)

Funktionelle vinylisch polymerisierbare Monomere nach b) haben die allgemeine Struktur der Formel (I)



mit

$V =$  Vinyl, (Meth)acryloyl, Allyl oder Styryl, bevorzugt ist (Meth)acryloyl

$A =$  einer gegebenenfalls vorhandenen verknüpfenden Einheit, die Alkyl, Aryl, Arylalkyl oder Hydroxyalkyl, welche auch durch Heteroatome, beispielsweise durch Heteroatome in Urethan-, Carbonat-, Ester-, Amid- oder Ether-Gruppen, unterbrochen sein kann, wobei  $y = 0$  oder  $1$  ist. Bevorzugt ist jedoch  $y = 0$ .

Beispiele für  $A$  sind:

2-Hydroxypropoxy, (2'-hydroxypropoxyphenyl)(2'-hydroxy-3-oxyphenyl)propan (aus Bisphenol-A-diglycidylether), 7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazatetradecyl- (aus HMDI), 6-Ketohexyloxy-, 6-Ketohexylamino- etc.

IISp = ein hydrophiler Spacer der allgemeinen Formel

(i)  $-(O-CH_2-CH_2)_n$  oder

(ii)  $-(O-CH_2-CH(CH_3))_n$  oder

(iii)  $-(O-CH_2-CH_2)_r-(O-CH_2-CH(CH_3))_s$  mit  $n=r+s$  und

mit  $n = 2-40$ .

bevorzugt ist (i) und (ii) mit  $n = 2-40$ , besonders bevorzugt mit  $n = 2-10$  sowie

$m = 1, 2$  oder  $3$ , bevorzugt  $1$  oder  $2$  und

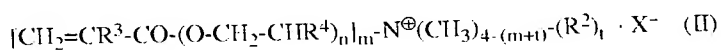
$R^1 = CH_3$ , Ethyl oder Benzyl, bevorzugt  $CH_3$

(beim Vorhandensein mehrerer Reste  $R=1$ , können diese gleich oder verschieden sein)

$R^2 =$  ein unverzweigter Alkylrest mit  $8-20$ , bevorzugt  $\approx 12-18$ , besonders bevorzugt  $12$  oder  $14$  C-Atomen, wobei  $t = 1, 2$  oder  $3$ , bevorzugt  $1$  oder  $2$  ist.

$X^- = Cl^-, Br^-, I^-$  oder Alkylsulfat $^-$  (bevorzugte Alkylsulfate sind  $CH_3CH_2OSO_3^-$  und  $CH_3OSO_3^-$ ), bevorzugt ist  $Cl^-$ .

Bevorzugt für die Monomere b) sind (Meth)acrylsäureester der allgemeinen Formel (II)



5 mit

$m = 1, 2$  oder  $3$ , bevorzugt  $1$  oder  $2$ ,

$n = 2-40$ , bevorzugt  $2-10$ ,

bei  $m > 1$  kann  $n$  bei den individuellen Resten gleich oder verschieden sein.

$\text{R}^2 =$  ein Alkylrest mit  $8-20$ , bevorzugt  $12-18$ , besonders bevorzugt  $12$  oder  $14$  C-Atomen, wobei  $t = 1, 2$  oder  $3$  ist, be-

10 vorzugt  $1$  oder  $2$  ist

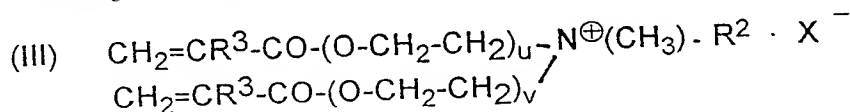
$\text{R}^3 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$ , bevorzugt  $\text{CH}_3$

$\text{R}^4 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$ , bevorzugt  $\text{H}$

$\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  oder Alkylsulfat $^-$  bevorzugt  $\text{Cl}^-$ .

Bevorzugte Monomere b) können die allgemeine Formel (III) aufweisen.

15



20 wobei

$u + v = 6-20$ , bevorzugt  $10$

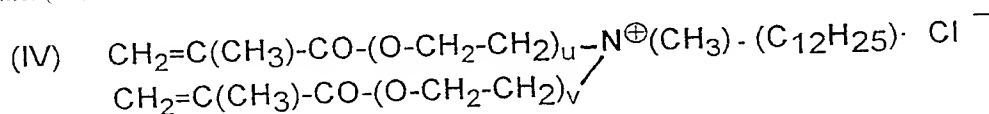
$\text{R}^2 =$  ein Alkylrest mit  $8-20$ , bevorzugt  $12$  C-Atomen

$\text{R}^3 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$ , bevorzugt  $\text{CH}_3$

$\text{X}^- = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  oder Alkylsulfat $^-$ , bevorzugt  $\text{Cl}^-$  sind.

25

Ein bevorzugtes Monomer b) ist z. B. die Verbindung Laurylamin-x-10EO-Dimethacrylat-Quat (Quat A) gemäß Formel (IV)

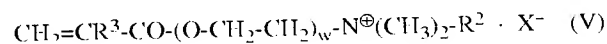


30

wobei  $u + v = 10$  ist (statistische Verteilung um den Mittelwert  $u, v = 5$ )

Bevorzugt sind Monomere b) der allgemeinen Formel (V)

35



wobei

$w = 2-40$

$\text{R}^2 =$  ein Alkylrest mit  $8-20$ , bevorzugt  $14$  C-Atomen.

40

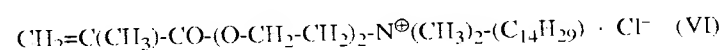
$\text{R}^3 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$ , bevorzugt  $\text{CH}_3$

$\text{X}^- = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  oder Alkylsulfat $^-$  bevorzugt  $\text{Cl}^-$

sind.

Ein weiteres bevorzugtes Monomer b) ist die Verbindung 2-(2'-Methacroyloethoxy)ethyl-dimethyltetradecylammonium-chlorid (Quat B) gemäß Formel (VI)

45



Die Monomere a) sind seit langem bekannte durch Standard-Syntheseverfahren zugängliche Verbindungen. Die Monomere b) sind durch Synthese zugänglich.

50

#### Allgemeine Beschreibung der Synthese

Die Monomere b) werden ausgehend von ethoxylierten Aminen durch Um- oder Veresterung mit (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylsäureestern und anschließender Quaternierung mit einem Alkylchlorid bzw. Dialkylsulfat hergestellt.

55

Als Katalysatoren für die Um- und Veresterung können gemäß dem Stand der Technik Säuren, wie z. B. Schwefelsäure, para-Toluolsulfonsäure, basische Katalysatoren wie Calciumhydroxid, Calciumoxid, Lithiumhydroxid, Lithiumamid

oder Diisocyanaten oder Diglycidylethern von Diolen wie Bisphenol-A mit anschließender Quaternierung.

Die Quaternierung erfolgt mittels Alkylchloriden oder Dialkylsulfaten in Substanz oder in Lösungsmitteln. Gegebenenfalls ist eine Reaktion im Autoklaven (Druck) von Vorteil. Denkbar ist auch eine Um- oder Veresterung von hydroxy-

60

funktionellen quartären Ammoniumverbindungen mit (Meth)acrylsäure bzw. -estern.

Die Monomere b) werden ausgehend von ethoxylierten Aminen durch Um- oder Veresterung mit (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylsäureestern und anschließender Quaternierung mit einem Alkylchlorid bzw. Dialkylsulfat hergestellt.

Als Katalysatoren für die Um- und Veresterung können gemäß dem Stand der Technik Säuren, wie z. B. Schwefelsäure, para-Toluolsulfonsäure, basische Katalysatoren wie Calciumhydroxid, Calciumoxid, Lithiumhydroxid, Lithiumamid

oder Diisocyanaten oder Diglycidylethern von Diolen wie Bisphenol-A mit anschließender Quaternierung.

Die Quaternierung erfolgt mittels Alkylchloriden oder Dialkylsulfaten in Substanz oder in Lösungsmitteln. Gegebenenfalls ist eine Reaktion im Autoklaven (Druck) von Vorteil. Denkbar ist auch eine Um- oder Veresterung von hydroxy-

65

funktionellen quartären Ammoniumverbindungen mit (Meth)acrylsäure bzw. -estern.

Allgemeine Beschreibung der Systeme von Laurylamin-x-10EO-Dimethacrylat-Quat A und 2-(2-Methacroyloethoxy)ethyl-dimethyl-tetradecylammonium-chlorid (Quat B)

Die vorteilhaft eingesetzten Monomere b) insbesondere Quat A (gemäß Formel IV) sowie Quat B (gemäß Formel VI) werden über die Methacrylatester der entsprechenden ethoxylierten tertiären Amine, die durch Umesterung mit Methylmethacrylat und Isopropyltitanat erhalten werden, hergestellt. Die Quaternierung erfolgt vorteilhaft im Autoklaven zum Erreichen höherer Temperaturen. Die Quaternierung mit Fettalkylchloriden wird bevorzugt in Substanz oder mit polaren Lösemitteln, insbesondere bevorzugt mit Alkoholen durchgeführt.

#### Antimikrobielle Polymere aus den Monomeren a) und b)

Die erfindungsgemäßen Polymere mit antimikrobiellen Eigenschaften können in an sich bekannter Weise durch radikalische Polymerisation der Monomere in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren und gegebenenfalls Molekulargewichtreglern erhalten werden.

Dazu werden a) nicht funktionelle vinylisch polymerisierbaren Monomere und b) funktionelle vinylisch polymerisierbaren Monomere gemäß der allgemeinen Formel (I) verwendet. Der Begriff funktionelle Monomere kennzeichnet die Monomere b) in dem Sinne, daß ihrem Vorhandensein die antimikrobielle Eigenschaft des Polymers zugeschrieben wird.

Unter antimikrobiellen Eigenschaften wird eine, das Wachstum von Mikroorganismen, insbesondere von Bakterien oder Hefepilzen, hemmende oder auch keimreduzierende Wirkung verstanden. Eine solche Wirkung kann mit einer Reihe von Methoden, die dem Fachmann geläufig sind, festgestellt werden. Geeignet ist z. B. die Methode des aufgesetzten Tropfens nach Nurdin, Helary und Sauvet ("Biocidal Polymers Active by Contact. II. Biological Evaluation of Polyurethan Coatings with Pendant Quarternary Ammonium Salts", J. Appl. Pol. Sci. 50, 663-670, 1993). Dabei werden 100 µl einer Zellsuspension mit ca. 10.000 Bakterienzellen, z. B. Klebsiella pneumoniae, auf ein Stück des zu prüfenden Polymers aufgesetzt und für eine definierte Zeit, z. B. 3 Stunden, inkubiert. Anschließend wird der Tropfen mit der Zellsuspension abgenommen und die Anzahl der koloniebildenden Einheiten im Vergleich zu einer Kontrolle bestimmt. Zur Kontrolle, ob die antimikrobielle Wirkung auf das Polymer selbst oder durch im Polymer enthaltene, diffundierende Substanzen, z. B. Restmonomere, zurückzuführen ist, eignet sich z. B. ein Test bei dem Polymerstücke auf eine mit Bakterien angeimpfte Nährmediumplatte verbracht wird. Falls diffundierende antimikrobielle Substanzen enthalten sind, kann dies an der Bildung eines Hemmhofes, einer klaren Zone in der das Bakterienwachstum inhibiert ist, um das Polymerstück kommen. Geeignete Testverfahren können z. B. auch aus EP-A 641 805 entnommen werden.

Die Monomere a) können zu 40-99 Gew.-%, bevorzugt 70-99, besonders bevorzugt zu 80-99, insbesondere zu 85-95 Gew.-% enthalten sein. Die Monomere b) sind zu 1-60 Gew.-%, bevorzugt 1-30 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 1-20 Gew.-% und insbesondere zu 5-15 Gew.-% enthalten.

Ein erfindungsgemäßes Polymer kann beispielsweise 30-70 Gew.-%, bevorzugt 50-60 Gew.-% Methylmethacrylat und 70-30 Gew.-%, bevorzugt 35-45 Gew.-% Butylacrylat als Monomere a) sowie 1-20 bevorzugt 5-15, insbesondere 8-12 Gew.-% Laurylamin-x-10EO-Dimethacrylat-Quat (Quat A) oder 2-(2-Methacroyloethoxy)ethyl-dimethyl-tetradecylammonium-chlorid (Quat B) als Monomer b) enthalten.

#### Der Aufbau der Polymeren

Die Monomeren a) sind in aller Regel unkritisch, solange sie nicht die antimikrobielle Wirkung der Monomeren b) auf der Polymerisatoberfläche neutralisieren. Die Auswahl der Monomeren a) richtet sich deshalb in erster Linie nach dem Einsatzzweck und den angestrebten Materialeigenschaften des Polymeren.

Falls harte, mechanisch widerstandsfähige Formkörper hergestellt werden sollen, liegt die Glastemperatur der Polymeren, bzw. die Erweichungstemperatur im Fall von Polymeren mit kristallinen Anteilen, im allgemeinen weit oberhalb der Raumtemperatur, also beispielsweise zwischen 80 und 150 Grad C. Dekorative oder funktionelle Beschichtungen wie Anstriche basieren häufig auf Polymeren mit Glastemperaturen im Bereich von 0 bis 100 Grad C. Je flexibler die Beschichtung sein soll, desto niedriger liegt im allgemeinen die Glastemperatur. Klebende Beschichtungen für die Anwendung als Haftkleber haben meist Glastemperaturen weit unter 0 Grad C. Sie sind bei Raumtemperatur weich und stark klebrig. Falls erwünscht und der antimikrobiellen Wirkung nicht abträglich, können die Polymeren vernetzt sein. Die erfindungsgemäßen Polymere weisen Glastemperaturen im Bereich von -60°C bis 150°C auf. Bevorzugt sind 0°C bis 60°C. Die Glastemperatur T<sub>g</sub> kann z. B. der Literaturstelle Brandrup und E.H. Immergut, "Polymer Handbook" Interscience 1966, S. III-61 bis III-63, oder dem "Kunststoffhandbuch", Band IX, Herausgeber R. Vieweg und F. Esser, Carl Hanser-Verlag, München 1975, S. 333 bis 339 und T.G. Fox in Bull. Am. Physics Soc., Vol. I, (3) S. 123 (1956) entnommen werden.

Auch die Form der Applikation oder Verarbeitung des Polymeren kann für die einzustellende Glastemperatur eine Rolle spielen. Dem Fachmann ist beispielsweise bekannt, daß im Falle einer Applikation als wäßrige Dispersion die Auswahl der Monomeren so zu treffen ist, daß die Mindestfilmbildertemperaturen MIT bestimmbar nach DIN 53 787 der Dispersion die Trocknungstemperatur nicht übersteigt. Im allgemeinen wird die MIT zwischen 0 und 60 Grad C liegen.

Die Auswahl der Monomeren a) erfolgt deshalb in an sich bekannter Art und Weise. Dem Fachmann ist bekannt, wie er Monomere, deren Homopolymere hohe bzw. niedrige Glastemperaturen haben ("harmmachende" bzw. "weichmachende" Monomere), kombinieren muß, um die gewünschten Materialeigenschaften einzustellen.

In der bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Polymer nicht wasserlöslich und allenfalls begrenzt wasserquellbar.

Die Monomeren a) bestehen deshalb zu mehr 70% aus Monomeren deren Wasserlöslichkeit bei Raumtemperatur unter 30 g/l, insbesondere unter 20 g/l, liegt. Bevorzugt ist ein Anteil von mehr als 90%, besonders bevorzugt mehr als 95% an solchen Monomeren. Beispiele sind einfach ungesättigte Monomere wie Styrol, Ethylen, Propylen, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Butadien, Vinyl- und Allylester und -ether wie Vinylacetat, Ester der Malein-, Fumar- und Itakonsäure,

Ester und substituierte Amide der Methacryl- und Acrylsäure sowie Methacryl- und Acrylnitril. Besonders bevorzugt sind die Ester der Methacryl- und Acrylsäure, ggf. in Kombination mit Styrol, substituierten Aniden der (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylnitril. Aus der breiten Palette seien nur einige Vertreter exemplarisch genannt: C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylester der (Meth)acrylsäure, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat und kurzkettige Alkylglykol(meth)acrylate wie Ethoxy- oder Butoxyethylmethacrylat oder Ethyltriglykolmethacrylat.

Neben den einfach ungesättigten Monomeren können mehrfach ungesättigte Monomere je nach Einsatzzweck, Applikationsform oder Herstellungsverfahren in mehr oder minder großen Anteilen zugegen sein. Dem Fachmann ist bekannt, in welchen Fällen er den Anteil solcher Monomere, die bereits während der Polymerisation zur Vernetzung des Polymeren führen können, beschränken muß. Beispielsweise sei auf die Lösungspolymerisation verwiesen, bei der bereits Anteile unter 1% zur Vernetzung und damit zur Vergelung des Ansatzes führen können. Andererseits können bei Applikation einer aus Monomeren bestehenden Beschichtung und Aushärtung auf der Substratoberfläche, beispielsweise durch UV-Strahlung, nahezu beliebig große Anteile an mehrfach ungesättigten Monomeren verwendet werden. Beispiele für solche Monomere sind Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Butandiol-di(meth)acrylat, Hexandiol-di(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Methylenbismethacrylamid oder -acrylamid, Divinylbenzol und Triallylcyanurat. Einschränkung für den Gehalt an mehrfach ungesättigten Monomeren wäre allerdings, wenn etwa durch eine eingeschränkte Beweglichkeit der vernetzten Polymerketten die antinukleotische Wirkung beeinträchtigt würde.

Neben den Monomeren mit geringer Wasserlöslichkeit können in beschränktem Umfang Monomere vorhanden sein, deren Wasserlöslichkeit bei Raumtemperatur höher ist als 30 g/l, insbesondere als 20 g/l. Der Anteil ist auf weniger als 30% der Monomeren a) zu beschränken, bevorzugt sollte er unter 10% liegen, insbesondere unter 5 %. Das Copolymerisieren von untergeordneten Anteilen solcher Monomere zum Erzielen bestimmter Eigenschaften ist bekannt. Beispielsweise zu nennen ist hier die Verbesserung der Haftung auf bestimmten Substraten, die Erhöhung der Stabilität von dispersen Systemen, die Verbesserung der Pigmentierbarkeit oder der Anfärbbarkeit oder die Erhöhung der Chemikalienbeständigkeit durch nachträgliche Vernetzung des Polymeren. Beispiele für solche Monomere sind polymerisierbare Carbonsäuren wie (Meth)acrylsäure, Maleinsäure und Itaconsäure, polymerisierbare Phosphon- oder Sulfonsäuren wie z. B. 1-(Meth)acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, Hydroxyalkyl(meth)acrylate, Glycerinmonomethacrylat, Glycidylmethacrylat, (Meth)acrylamid, N-Methylolmethacrylamid und dessen Ether, Maleinsäure, Alkoxypolyalkylenglykol(meth)acrylate, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, ungesättigte Äthylenharnstoffderivate wie N-(2-Methacryloyloxyethyl)ethylenharnstoff, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol und verseiftes Vinylacetat.

#### Polymerisation

Im Prinzip eignen sich alle einschlägig verwendeten Polymerisationsverfahren zur Herstellung der Polymeren (siehe z. B. H. Rauch-Puntigam, Th. Voelker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer Verlag 1967 oder Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 13, S. 708 ff., John Wiley & Sons, 1988). In der Regel bedient man sich der radikalischen Polymerisation unter Verwendung der üblichen Radikalinitiatoren. Als Verfahren genannt seien u. a. die Lösungs-, Emulsions-, Suspensions-, Fällungs- und Substanzpolymerisation. Eine wesentliche Rolle für die Wahl des Herstellungsverfahrens spielt die Applikationsform, in der das Polymere angewendet werden soll oder die Art und Weise der späteren Verarbeitung/Formgebung. Aufgrund des amphiphilen Charakters und der kationischen Ladung des Monomeren b) kann es jedoch im Einzelfall zu Löslichkeitsproblemen oder zu Unverträglichkeiten kommen, die die Auswahl des Polymerisationsverfahrens beeinflussen oder bei der Festlegung der Polymerisationsbedingungen berücksichtigt werden sollten.

Derartige Probleme sind der Regel für den Fachmann vorhersehbar, oder er ist in der Lage, durch Vorversuche geeignete Polymerisationsbedingungen herauszuarbeiten. Beispielsweise kann es ratsam sein, im Falle der Emulsionspolymerisation auf die üblicherweise eingesetzten anionischen Tenside zu verzichten, um Unverträglichkeiten mit den Monomeren b) zu vermeiden und statt dessen auf nicht-ionische oder kationische Tenside auszuweichen oder gänzlich ohne Tenside zu arbeiten. Auch die Verwendung von einpolymerisierbaren Tensiden, oder allgemeiner, stabilisierenden Einheiten wie z. B. Alkoxyethylpolyethylenglykol(meth)acrylaten ist möglich.

Im Falle der Substanzpolymerisation könnte es, falls die Monomeren a) sehr hydrophob sind, zu einer zu schlechten Löslichkeit der Monomeren b) kommen, so daß beispielsweise die Lösungs- oder die Emulsionspolymerisation vorzuziehen wären.

Auch ist es möglich die Monomermischung als solche auf einem zu beschichtenden Substrat zu applizieren und auszuhärten. Diese Vorgehensweise ist bekannt. Die Polymerisation kann dabei durch thermischen Initiatorzerfall oder Redoxreaktionen eingeleitet werden. In den meisten Fällen erfolgt die Aushärtung allerdings durch Strahlung, vor allem durch UV-Strahlung unter Verwendung von Photoinitiatoren.

Im Falle der Substanzpolymerisation unter Verwendung von Photoinitiatoren, ist es möglich, die Polymerisation im allgemeinen so einzustellen, daß das Molekulargewicht zwischen 20.000 und 500.000 liegt. Dabei liegen Lösungspolymerisationen im allgemeinen im Bereich zwischen 20.000 und 500.000, während Emulsionspolymerisationen im Bereich zwischen 100.000 und 500.000 liegen.

Im Falle der Substanzpolymerisation unter Verwendung von Photoinitiatoren, ist es möglich, die Polymerisation im allgemeinen so einzustellen, daß das Molekulargewicht zwischen 20.000 und 500.000 liegt. Dabei liegen Lösungspolymerisationen im allgemeinen im Bereich zwischen 20.000 und 500.000, während Emulsionspolymerisationen im Bereich zwischen 100.000 und 500.000 liegen. In den meisten Fällen liegt das Molekulargewicht zwischen 20.000 und 500.000, wobei in den meisten Fällen das Molekulargewicht eher in der unteren Hälfte dieses Bereichs, beispielsweise bei 100.000, während Emulsionspolymerisationen meist höhere Molekulargewichte haben und eher in der oberen Hälfte dieses Bereichs liegen. Die Bestimmung des Molekulargewichts  $M_w$  kann beispielsweise per Gelpermeationschromatographie oder per Streulichtmethode erfolgen (siehe z. B. H. F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd. Ed., Vol. 10, Seiten 1 ff., J. Wiley, 1989). In der Praxis werden Viskositätsmessungen meist vorgezogen.

Niedrigere oder höhere Molekulargewichte sind allerdings auch möglich, bis hin zu unendlich hohen Molekulargewichten in vernetzten Systemen. Das gewünschte Molekulargewicht kann in an sich bekannter Weise z. B. durch Molekulargewichtsregler wie Mercaptane, durch die Initiator- oder Monomerkonzentration oder die Polymerisationstemperatur reguliert werden.

tur eingestellt werden.

Bei der Auswahl der Monomeren a) und b) ist deren Copolymerisationsverhalten zu berücksichtigen. Charakterisiert wird das Copolymerisationsverhalten durch Copolymerisationsparameter von Monomerenpaaren (vgl. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol 13, S. 708 ff., John Wiley & Sons, 1988).

Um ein gleichmäßiges Einpolymerisieren aller Monomeren zu gewährleisten, ist es vorteilhaft, Kombinationen zu vermeiden, deren Copolymerisationsparameter weit auseinanderliegen. Andererseits sind dem Fachmann Methoden bekannt, die Copolymerisation in gewissen Grenzen auch bei ungünstigen Copolymerisationsparametern zu erzwingen, beispielsweise indem nur ein Teil des bevorzugt einpolymerisierenden Partners vorgelegt und der Rest nach Maßgabe des Verbrauchs im Verlaufe der Polymerisation zudosiert wird. Es ist auch möglich, daß ein ungleichmäßiges Copolymerisieren der Monomeren sogar gewollt ist, um durch die heterogene Polymerisatzusammensetzung besondere Effekte zu erzielen.

Bevorzugt sind allerdings Kombinationen der Monomeren a) und b), die eine gleichmäßige Copolymerisation erwarten lassen oder es unwahrscheinlich machen, daß ein erheblicher Teil eines der Monomeren nicht ins Copolymerisat eingebaut wird. Das Copolymerisationsverhalten der wichtigsten Monomeren a) ist bekannt (vgl. J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, Third Ed., John Wiley & Sons, 1989). Die Copolymerisationsparameter der Monomeren b) wurden von den Erfindern nicht bestimmt. Es ist aber davon auszugehen, daß die Art der Doppelbindung das Copolymerisationsverhalten im wesentlichen bestimmt, so daß Monomere b) mit einer Methacryloylgruppe ein ähnliches Copolymerisationsverhalten haben, wie die bekannten Methacrylate. Monomere b) mit einer Methacryloyl- oder Acryloylgruppe eignen sich deshalb in besonderer Weise für die Kombination mit Methacrylaten und Acrylaten der Gruppe a) sowie mit Styrol. Monomere mit Vinyl-doppelbindung wie Vinylchlorid zeigen keine große Tendenz zur Copolymerisation mit Methacrylaten oder Acrylaten. Sollen solche Monomere mit den Monomeren b) copolymerisiert werden, so ist es aus Kenntnis der Copolymerisationsparameter vorteilhaft, wenn als ungesättigte Gruppe V beispielsweise eine Vinylestergruppe gewählt wird. In gleicher Weise kann sich ein Fachmann weitere Kombinationen der Monomeren a) und b) zusammenstellen, die ein vorteilhaftes Copolymerisationsverhalten erwarten lassen.

#### Verwendung und vorteilhafte Eigenschaften der Polymere

Die Copolymeren sind bevorzugt wasserunlöslich und allenfalls begrenzt in Wasser quellbar. Sie eignen sich zur Herstellung von Beschichtungen und Formkörpern, bei denen mikrobieller Bewuchs unerwünscht ist und vermieden werden soll. Hierzu gehören Anstriche wie Schiffsfarben, Fassadenfarben, Bodenbeschichtungen oder Holzlasuren, selbstklebende Beschichtungen, Beschichtungen von Zeltplanen und Duschvorhängen, die Ausrüstung von Textilien wie Gewebe oder Vliesstoffe beispielsweise für den Hygienebereich oder für Filter. Als Beispiele für Formkörper wären Türgriffe, Geländer, Sanitär- oder Küchenoberflächen, Materialien für wasserführende Teile wie Rohre, Dichtungen, Ventile, Membranen zu nennen. Auch textile Fasern oder Garne können aus erfindungsgemäß aufgebauten Copolymeren hergestellt werden. Im Idealfall hemmt die antimikrobielle Oberfläche das Wachstum von Mikroorganismen in dem an die Oberfläche angrenzenden Medium, so daß auch eine konservierende Verpackung von leicht verderblichen wäßrigen Waren möglich ist, ohne daß toxische oder bedenkliche Substanzen zugesetzt oder von der Oberfläche abgegeben werden müßten.

#### BEISPIELE

##### Beispiel 1

##### Synthese des Quats A

##### a) Herstellung des Dimethacrylates von ethoxyliertem Laurylamin (Laurylamin $\times$ 10EO)

160,5 g ethoxyliertes Laurylamin (Marlazin L10) werden mittels Cyclohexan am Wasserabscheider getrocknet. Nach destillativer Entfernung des Schleppmittels werden 52 mg Hydrochinonmonomethylether, 52 mg Phenothiazin, 130 mg N,N'-Diphenyl-p-phenylendianin sowie 100 g Methylmethacrylat (MMA) zugesetzt, und der Ansatz wird nochmals durch azeotrope Destillation entwässert. Nach Zugabe weiterer 15 ml MMA wird bei 80°C 1,0 g Tetraisopropyltitanat zugegeben. Der Ansatz wird zum Sieden erhitzt und Methanol/MMA abdestilliert. Nach 9 h ist die Reaktion beendet. Unter Zugabe von verdünnter Schwefelsäure wird der Katalysator gefällt und nach Neutralisation mit wäßriger Natriumcarbonatlösung unter Druck abfiltriert. Überschüssiges MMA wird am Rotationsverdampfer entfernt. Die Ausbeute betrug 177,6 g; die Strukturbestätigung erfolgte durch NMR.

##### b) Herstellung des Laurylamin-x-10EO-Dimethacrylat-Quats (Quat A)

In den Tefloneinsatz des Autoklaven werden 85,0 g Dimethacrylat des ethoxylierten Laurylamins, 45,8 g Aceton, 43 mg N,N'-Diphenyl-p-phenylendianin sowie 2 mg 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl gegeben. 4,5 g Chlormethan werden aufgedrückt. Bei 90°C wird 24 h gerührt. Innerhalb dieser Zeit baut sich der Druck (4-5 bar) ab. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Autoklav geöffnet. Es werden 118,6 g klare, braungefärbte, acetonsche Lösung (66 Gew.-%) erhalten. Strukturbestätigung durch NMR.



## Beispiel 2

Synthese von 2-(2'-Methacroyloethoxy)ethyltrimethyltetradecylammonium-chlorid (Quat B)

- 5 Im Autoklaven werden 25,0 g 2-[2-(Dimethylamino)ethoxy]ethylmethacrylat, 33,6 ml 1-Chlortetradekan, 22,8 ml Ethanol, 50 mg Kaliumiodid sowie 12 mg Hydrochinonmonomethylether 24 h unter Rühren auf 105°C erhitzt. Der Druck steigt auf ca. 2 bar. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Autoklav geöffnet. Das Quat B liegt als 75%ige ethanolische Lösung vor. Die Strukturbestätigung erfolgt durch NMR.

## Beispiel 3

10

Herstellung des Copolymers mit Quat A

- 15 13,3 g MMA, 10,65 g Butylacrylat, 4,07 g Quat A-Lösung (66%ig in Aceton, 10 Gew.-% Quat A bez. auf Monomerenmisch), 0,132 g 2,2'-Azobis(isobutyronitril) (AIBN) sowie 0,1 ml 2-Ethylhexylthioglycolat werden gemischt und in eine Glaskammer (16x16 cm Glasplatte, 1,5 mm Distanzsehnur) luftblasenfrei eingefüllt. Die Kammer werden mit Kitt verschlossen und mit Klammern versehen. Im Trockenschrank wird 23 h bei 50°C polymerisiert. Nach Entfernen der Klammern wird 1 h bei 75°C und 2 h bei 90°C getempert.

Es wurden klare, transparente, leicht bräunlich gefärbte Polymerisate (Glastemperatur: 7°C) erhalten.

20

## Beispiel 4

Herstellung des Copolymers mit Quat B durch Emulsionspolymerisation

- 25 Zu 30 g Wasser werden 6,89 g MMA, 5,27 g Butylacrylat sowie 2,92 g Quat B (als 43%ige Lösung) und 0,09 g 2-Ethylhexylthioglycolat gegeben. Bei einer Rührgeschwindigkeit von 500 U/min wird das Gemisch bei 70°C emulgiert. Anschließend wird bei einer Rührgeschwindigkeit von 250 U/min mit 0,084 g 2,2'-Azobis(2-aminopropan)dihydrochlorid (gelöst in 0,1 g Wasser) initiiert. Der Dispersion wird nach einer Reaktionszeit von einer Stunde weitere 0,042 g Initiator (gelöst in 0,5 g Wasser) zugegeben und noch weitere 30 min bei 70°C gerührt. Dann wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und die Dispersion über ein Metallsieb DN 70 filtriert.

30

Restmonomergehalt: 296 ppm Methylmethacrylat (MMA), 96 ppm Butylacrylat

Feststoffgehalt: 29,7%

Teilchengröße: 130 nm (kein Koagulat).

35

Durch Ausgießen der Emulsion auf eine silikonumrandete Glasplatte und Trocknen über Nacht bei 50°C wurde ein klarer, transparenter Film erhalten.

Glastemperatur: 36°C.

40

## Beispiel 5

Herstellung eines Vergleichspolymeren ohne funktionelles Monomer b)

- 45 Beispiel 3 wird wiederholt, mit dem Unterschied, daß ein Gemisch aus 22,0 g MMA, 18,0 g Butylacrylat, 0,16 g AIBN sowie 0,12 g Ethylhexylthioglycolat verwendet wird.

## Beispiel 6

- 50 Prüfung der Polymere aus Beispiel 3 und 5 auf bakterizide Eigenschaften

Die Polymerfilme aus Beispiel 3 und 5 wurden 24 Stunden in Wasser gelagert, dabei erfolgte nach 8 h ein Austausch des Wassers. Die Filme wurden anschließend luftgetrocknet.

- 55 Die bakterizide Wirkung dieser Polymerfilme gegen die Testorganismen Staphylococcus aureus und Bacillus cereus wurde folgendermaßen geprüft:

Jeder Testorganismus wurde in einem Erlenmeyerkolben mit 5 ml Standard-I-Bouillon geimpft und 16 Std. bei 37°C als

- 60 Ergebnis ist in nachstehender Tabelle zusammengeläßt.

65



	Lebendkeimzahlen (LKZ/g)			
	<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 6538)		<i>Bacillus cereus</i> (ATCC 2)	
Inkubationszeit	Polymer aus Bsp. 3	Vergleichs-polymer (Bsp.5)	Polymer aus Bsp. 3	Vergleichs-polymer (Bsp.5)
keine	$> 10^5$	$1,2 \times 10^5$	$> 10^5$	$6,5 \times 10^3$
2 Stunden	$4,2 \times 10^4$	$3,8 \times 10^4$	$3,5 \times 10^3$	$4,5 \times 10^3$
4 Stunden	$2,9 \times 10^4$	$7,1 \times 10^4$	$1,3 \times 10^3$	$8,7 \times 10^2$
20 Stunden	$< 10^1$	$7,3 \times 10^3$	$< 10^1$	$> 10^6$

## Beispiel 7

## Antimikrobielle Eigenschaften der Polymere aus Beispiel 3 und 4

a) Kontaktinhibierung von *Klebsiella pneumoniae* DSM 798 durch das Polymer 4A aus Beispiel 3

Die Polymerfolie des Polymeren 4A aus Beispiel 3 wurde 24 h in Wasser gelagert und nach 8 h erfolgte ein Austausch des Wassers. Die Folie wurde anschließend luftgetrocknet.

*K. pneumoniae* DSM 798 (DSM = Deutsche Sammlung von Mikroorganismen) wurde über Nacht in HPG-Vollmedium (1% Hefeextrakt, 1% Pepton und 1% Glucose) bei 35°C angezüchtet. Die Zellen wurden abzentrifugiert und in PBS (0,05 M Phosphatpuffer, pH 7,2, 0,9% NaCl) aufgenommen, so daß die Zellzahl  $10^5$ /ml betrug. 100 µl der Suspension wurde ein Stück der wäbrig behandelten Polymerfolie des Polymeren 4A aus Beispiel 3 aufgesetzt. Nach 3 h Kontaktzeit in wasserdampfgesättigter Atmosphäre wurde der Tropfen abgenommen und in 2 ml Saline verdünnt. Die Kontaktstelle wurde 3 mal mit Saline nachgewaschen. Je 100 µl wurden auf HPG-Agar plattiert. Nach 18 h bei 37°C wurden die gewachsenen Kolonien gezählt. Als Kontrollpolymer wurde ein Stück Polystyrol verwendet. Parallel wurde eine Kontrolle auf diffundierbare Substanzen auf HPG-Agar durchgeführt, der mit  $10^5$  Keimen *K. pneumoniae* angeimpft worden war. Es wurden keine Hemmzonen erhalten. Das Ergebnis ist in nachstehender Tabelle aufgeführt.

Polymer	Keimzahl pro Platte
Polymer 4A (erfindungsgemäß)	0
Polystyrol (Kontrolle)	3 000

## b) Selektiv inhibierende Wirkung des Polymeren aus Beispiel 4

Der oben beschriebene Kontaktinhibierungstest wurde mit dem Polymeren (Quat B als Comonomer) aus Beispiel 4 und vier Bakterienstämmen sowie der Hefe *Candida tropicalis* ausgeführt. Die erhaltenen Filme wurden 24 h in Wasser (mehrmaliger Wechsel des Wassers) gelagert und nach Lufttrocknung getestet. Die Abtötung wird in % angegeben. Überraschenderweise konnte eine selektive Inaktivierung des Hefestammes festgestellt werden, während bei den Bakterienstämmen keine Wirkung festgestellt wurde.

Keim	Abtötung in %
<i>E.coli</i> K12 ATCC 23716	0
<i>K. pneumoniae</i> DSM 798	0
<i>S. aureus</i> *	0
<i>S. epidermidis</i> ATCC 12228	0
<i>C. tropicalis</i> CBS 6318	70

\*= Isolat des Hygiene Instituts Gelsenkirchen von einem infizierten, zentral-venösen Katheter

## Beispiel 8

## Verwendungsbeispiel für ein Polymer

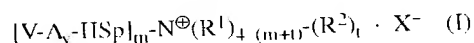
Ein ca. 8 x 2 cm Polyamid-Folienstreifen wurde bis zur Hälfte in die Dispersion aus Beispiel 4 getaucht und anschließend 1 h bei 70°C getrocknet. Der Streifen wurde 18 h gewässert und danach bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet.

Der zur Hälfte mit der Dispersion beschichtete Streifen wurde nun ganz in eine Zellsuspension von Staphylococcus aureus (Isolat des Hygiene Instituts Gelsenkirchen von einem infizierten zentral-venösen Katheter) getaucht. Anschließend wurde der Streifen kurz an der Luft angetrocknet, anschließend auf einem verdünnten Nähragar ausgelegt und über Nacht bei 37°C bebrütet.

Ergebnis: Auf der mit der Dispersion beschichteten Hälfte des Polyamid-Streifens beschichteten waren 4 Staphylococcus aureus-Kolonien gewachsen, auf der unbeschichteten Hälfte hingegen mehrere 100.

## Patentansprüche

1. Polymere mit antimikrobiellen Eigenschaften bestehend aus
  - a) 99-40 Gew.-% nicht funktionellen vinylisch polymerisierbaren Monomeren und
  - b) 1-60 Gew.-% funktionellen vinylisch polymerisierbaren Monomeren der allgemeinen Formel (I)



mit

V = Vinyl, (Meth)acryl, Allyl oder Styryl ist,

A = einer gegebenenfalls vorhandenen verknüpfenden Einheit, die Alkyl, Aryl, Arylalkyl oder Hydroxyalkyl, welche auch durch Heteroatome, beispielsweise durch Heteroatome in Urethan-, Carbonat-, Ester-, Amid- oder Ether-Gruppen, unterbrochen sein kann, wobei  $\gamma = 0$  oder 1 ist.

HSp = ein hydrophiler Spacer der allgemeinen Formel

(i)  $-(O-CH_2-CH_2)_n$  oder

(ii)  $-(O-CH_2-CH(CH_3))_n$  oder

(iii)  $-(O-CH_2-CH_2)_r-(O-CH_2-CH(CH_3))_s$  mit  $n=r+s$  und mit  $n = 2-40$ ,

sowie

m = 1, 2 oder 3 und

$R^1 = CH_3$ , Ethyl oder Benzyl

$R^2 =$  ein Alkylrest mit 8-20 C-Atomen, wobei

t = 1, 2 oder 3 ist.

$X^- = Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  oder Alkylsulfat $^-$ .

2. Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren b) (Meth)acrylsäureester der allgemeinen Formel (II)



wobei

m = 1, 2 oder 3, n = 2-40,

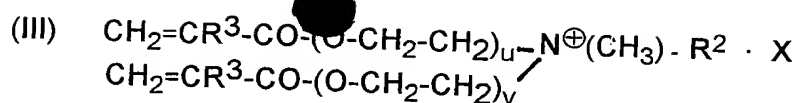
$R^2 =$  ein Alkylrest mit 8-20 C-Atomen, wobei t = 1, 2 oder 3 ist.

$R^3 = H$  oder  $CH_3$ ,

$R^4 = H$  oder  $CH_3$

$X^- = Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  oder Alkylsulfat $^-$ .

3. Polymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren b) (Meth)acrylsäureester der allgemeinen Formel (III)

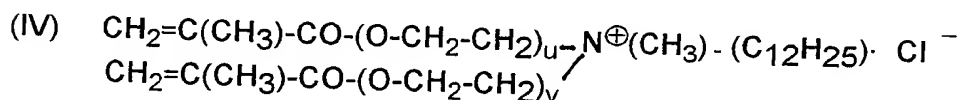


mit

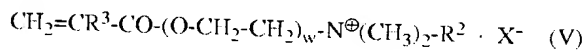
 $u + v = 6-20$ , $\text{R}^2$  = ein Alkylrest mit 8-20 C-Atomen, $\text{R}^3$  = H oder  $\text{CH}_3$ , $\text{X}^-$  =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  oder Alkylsulfat $^-$ 

sind,

4. Polymere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer b) Quat A gemäß Formel (IV)

wobei  $u + v = 10$  ist, enthalten ist,

5. Polymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren b) (Meth)acrylsäureester der allgemeinen Formel (V)

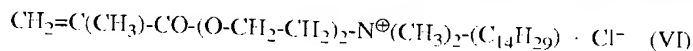


wobei

 $w = 2-40$ , $\text{R}^2$  = ein Alkylrest mit 8-20 C-Atomen, $\text{R}^3$  = H oder  $\text{CH}_3$ , $\text{X}^-$  =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  oder Alkylsulfat $^-$ 

enthalten sind,

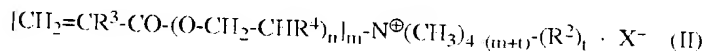
6. Polymere nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer b) Quat B der Formel (VI)



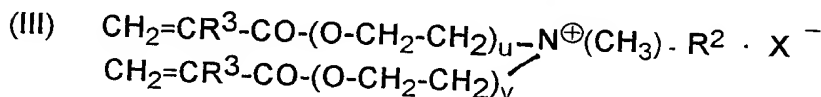
enthalten ist,

7. Verwendung eines Polymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 für Kunststoffe oder Kunststoffüberzüge mit einer antinikrobiellen Oberfläche,

8. (Meth)acrylat-Monomer gemäß Formel (II)

mit  $m = 1, 2$  oder  $3$ ,  $n = 2-40$ , $\text{R}^2$  = ein Alkylrest mit 8-20 C-Atomen, wobei  $t = 1, 2$  oder  $3$  ist, $\text{R}^3$  = H oder  $\text{CH}_3$ , $\text{R}^4$  = H oder  $\text{CH}_3$  $\text{X}^-$  =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  oder Alkylsulfat $^-$ ,

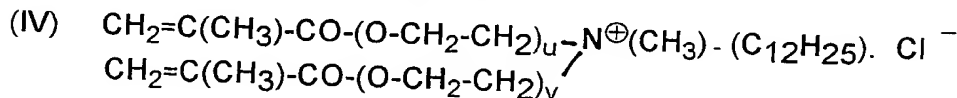
9. Monomer nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch die Formel (III)



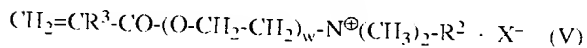
wobei

 $u + v = 6-20$ , $\text{R}^2$  = ein Alkylrest mit 8-20 C-Atomen, $\text{R}^3$  = H oder  $\text{CH}_3$ , $\text{X}^-$  =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  oder Alkylsulfat $^-$ ,

10. Monomer nach Anspruch 8 oder 9, gekennzeichnet durch die Formel

wobei  $u + v = 10$  ist,

11. Monomer nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch die Formel (V)



wobei

$w = 2-40$ ,

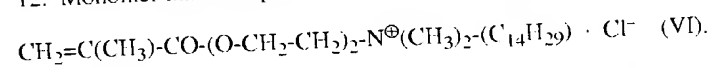
$R^2$  = ein Alkylrest mit 8-20 C-Atomen,

$R^3$  = H oder  $CH_3$ ,

$X = Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  oder Alkylsulfat<sup>-</sup>

ist.

12. Monomer nach Anspruch 11, gekennzeichnet durch die Formel



13. Verfahren zur Herstellung eines antimikrobiellen Polymers durch radikalische Polymerisation 99 bis 40 Gew.-% von nicht funktionellen vinylisch polymerisierbaren Monomeren und 1-60 Gew.-% (Meth)acrylat-Monomeren nach einem der Ansprüche 8 bis 12.